

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平11-513712

(43)公表日 平成11年(1999)11月24日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>C 09 J 133/10  
7/02  
171/02

識別記号

F I

C 09 J 133/10  
7/02  
171/02

Z

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21)出願番号 特願平9-515153  
 (86) (22)出願日 平成8年(1996)10月9日  
 (85)翻訳文提出日 平成10年(1998)4月9日  
 (86)国際出願番号 PCT/US96/16163  
 (87)国際公開番号 WO97/13819  
 (87)国際公開日 平成9年(1997)4月17日  
 (31)優先権主張番号 60/004, 976  
 (32)優先日 1995年10月10日  
 (33)優先権主張国 米国(US)  
 (81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
 DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
 MC, NL, PT, SE), AU, CA, JP, KR,  
 MX

(71)出願人 ミネソタマイニング アンド マニュファクチャリング カンパニー  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,  
 セントポール, スリーエム センター  
 (72)発明者 ポーネル, パーンド  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
 セントポール, ポスト オフィス ボックス 3427  
 (72)発明者 ハンソン, ガリー アール.  
 アメリカ合衆国, ミネソタ 55133-3427,  
 セントポール, ポスト オフィス ボックス 3427  
 (74)代理人 弁理士 石田 敬 (外4名)

(54)【発明の名称】微小球を主成分とする再バルブ化可能感圧接着剤および同接着剤から製造される物品

(57)【要約】

感圧接着剤が再バルブ化工程に比類なく適合するよう  
 に、複数の水不溶性水分散性高分子微小球と少なくとも  
 1種の水溶性可塑剤との混合物を含み、その微小球の平  
 均直径が約50μm未満である感圧接着剤。特に、事務用  
 テープ、接合用テープ、ラベルおよび類似の製品などの  
 再バルブ化可能な製品を製造するのに有用な感圧接着  
 剤。

## 【特許請求の範囲】

1. 複数の水不溶性水分散性高分子微小球と少なくとも1種の水溶性可塑剤との混合物を含み、該微小球の平均直径が50μ未満である再パルプ化可能感圧接着剤。

2. (a) (1) 4~14個の炭素原子を有するアルキルアルコールのアルキルメタクリレート単量体少なくとも1種約50~90重量%と、

(2) ビニルカルボン酸約50~10重量%と、

から本質的になる単量体から懸濁重合により形成されるカルボキシル化された高分子微小球100乾燥重量部と、

(b) カルボキシル化された高分子微小球100乾燥重量部あたり約5~150重量部の少なくとも1種の水溶性可塑化性ポリアルキレンオキシ化合物と、

(c) 任意に、カルボキシル化された高分子微小球100乾燥重量部あたり0.2~2.0重量部の鉛酸と、

を含む請求項1に記載の再パルプ化可能感圧接着剤。

3. (1) 裏材支持体と、

(2) 前記裏材支持体の片面に塗布された請求項1に記載の前記再パルプ化可能感圧接着剤の層と、

(3) 前記裏材支持体の他面に塗布された剥離層組成物と、

を含む再パルプ化可能テープ構造物。

4. 第2末端部に、請求項1に記載の再パルプ化可能感圧接着剤の塗膜を有するが、第1末端部に沿って接着剤が塗布されていない裏材支持体の層を含む再パルプ化可能シート。

5. 再パルプ化可能な束状のシートのつづりであって、各シートは裏材支持体層を含み、向かい合った主要面並びに第1末端および第2末端を有し、第2末端に隣接する主面の一方の第2末端部上に請求

項1に記載の再パルプ化可能感圧接着剤の塗膜を有するが、第1主面に隣接するその第1末端部に沿った両主面には接着剤が塗布されておらず、前記シートの隣接する端が位置合わせされており且つ束状の相次ぐシートの前記第1末端と第2

末端が隣接している束を形成するように、前記シートは感圧接着剤の塗膜によつて互いに剥離できるように接着されている、再パルプ化可能な束状のシートのつづり。

6. (1)ラベル支持体と、

(2)裏材支持体の片面に塗布された請求項1に記載の再パルプ化可能感圧接着剤の層と、

(3)前記裏材支持体の他面に塗布された剥離層組成物と

を含む接着剤塗付ラベルシート。

7. (1)表示厚さ0.41~0.76mm、含水率6~7.5重量%のカルク紙である、再パルプ化可能な裏材支持体と、

(2)前記裏材支持体の片面に塗布された請求項1に記載の前記再パルプ化可能感圧接着剤の層と、

(3)前記裏材支持体の他面に塗布された剥離層組成物と

を含む再パルプ化可能テープ構造物。

8. 前記カルク紙は半透明度が70%を超え、小斑点のない均質の外観を有する、請求項7に記載の再パルプ化可能テープ。

9. 前記剥離層組成物は、水64~98.5部中スズ触媒0.01~6.0重量部(50%固体分の水性エマルジョン)と混合された、ポリシロキサン剥離剤(50%固体分の水性エマルジョン)0.5~30重量部の溶液を含む、請求項7記載の再パルプ化可能テープ構造物。

10. 裏材支持体の第1面の少なくとも一部分の上にある請求項2に記載の再パルプ化可能接着剤層と、前記裏材支持体の第2面の少なくとも一部分の上にある再パルプ化可能接着剤の第2層とを含み、

前記裏材支持体の第2面は前記裏材支持体の第1面と向かい合った接着テープ。

11. 剥離ライナーの第1面の少なくとも一部分の上に請求項2に記載の再パルプ化可能接着剤層を含むトランスファーテープ。

## 【発明の詳細な説明】

## 微小球を主成分とする再パルプ化可能感圧接着剤

## および同接着剤から製造される物品

## 技術分野

本発明は、再パルプ化可能感圧接着剤、同接着剤の製造方法、および特に事務用テープ、接合用テープ、ラベル及び類似の製品等の再パルプ化可能製品の製造に有用な感圧接着剤に関する。

## 発明の背景

従来の感圧接着剤は概して再パルプ化工程に適合しない。これらの従来の感圧接着剤は一般的にパルプ媒体に不溶性で且つ非分散性であり、化学組成によっては、再パルプ化された紙製品および／または白水中に「粘着性物質」として溜まり、両者の品質を下げる。

再パルプ化が可能であるとする感圧接着剤は幾つか存在するが、総合的な再パルプ化工程適合性は理想に達していない。さらに、再パルプ化工程が改善されると接着力が失われるというのがこれまでの一般的傾向であった。幾つかの感圧接着剤は再パルプ化された紙の品質に悪影響を与えないが、それらは白水中に溜まり、その品質とリサイクル力を低下させる。また、この種の市販の感圧接着剤は従来から事務用テープなどの用途には向かない性能、例えば極度に温気に左右される接着性、エージングによる接着力喪失および高温度での望ましくない高分子移行など、を示してきた。たとえば、米国特許第3,441,430号、3,661,874号、3,865,770号、4,413,080号、4,569,960号、4,992,501号、5,196,504号、5,229,447号および5,512,612号を参照されたい。

再パルプ化可能であると認められている他の種類の接着剤としては水分散性感圧接着剤がある。このような接着剤の例には米国特許第3,691,140号および4,155,152号に記されているような粘着性微小球がある。そのような感圧接着剤は、適度に少ない塗布量で再パルプ化工程中に十分に分散するが、微小球は再生された紙製品および／または白水中に「粘着性物質」として溜り、両者の品質を回復できないほど劣化させる可能性がある。

## 発明の開示

本発明は、当該技術で現在入手できるものに比べ改善された性能特性を示す再パルプ化可能感圧接着剤を提供する。本発明の感圧接着剤は広範な温度状況に対応できる強力な接着力を示し、長期エージング期間後もこのレベルの性能を維持し、紙を貼り合わせたとき、高分子の移行により紙を変色させない。

本発明の一態様では、感圧接着剤は複数の水不溶性水分散性の高分子微小球と少なくとも1種の水溶性可塑剤との混合物を含み、その微小球の平均直径は $50\mu$ m未満である。一般的に高分子微小球は非粘着性であるが、粘着性微小球を用いてもよい。

本発明の感圧接着剤は再パルプ化工程に対し都合よく比類ない適合性を示す。再パルプ化可能な裏材と再パルプ化可能な接着剤を備えた完全に再パルプ化可能な製品が望まれるが、本発明の接着剤を使用して、接着剤は再パルプ化（あるいは再分散）可能であるが、裏材は再パルプ化工程から十分に保護され無傷のままである、部分的に再パルプ化可能な製品を製造することも有益であろう。

本発明の感圧接着剤は、望ましくない粘着性のないパルプ材料を与える2成分に分解することができる。再パルプ化の工程で細かく分散した微小球は、その大部分が紙の纖維中に残るが、それ以外の

成分は白水中に保留されるか浮揚により除去される。

このように、本接着剤は再パルプ化工程との優れた適合性を示す。本発明により提供される幾つかの利点があり、次のことが含まれる。(a)本接着剤は永久に粘着性が除かれる。(b)白水は汚濁せず、再利用可能で、液中に残るのは通常再パルプ化工程の間に分散助剤として存在する無害の可塑剤のみである。(c)本質的に非粘着性の微小球を有する紙纖維は、一般に質の劣化を起こさない。

## 好ましい実施態様の説明

本発明の再パルプ化可能感圧接着剤組成物は、

(a) (1)4~14個の炭素原子を有するアルキルアルコールのアルキル(メト)アクリレート単量体少なくとも1種約50~90重量%と、(2)ビニルカルボン酸約50~10重量%と、

から本質的になる単量体から懸濁重合により形成されるカルボキシル化された高分子微小球100乾燥重量部と、

(b)カルボキシル化高分子微小球100部あたり約5～150重量部の少なくとも1種の水溶性可塑化性ポリアルキレンオキシ化合物と、

(c)任意に、カルボキシル化された高分子微小球100部あたり0.2～2.0重量部の鉱酸と

の配合混合物を含む。

高分子微小球は、水性懸濁重合によって合成される。非粘着性の高分子微小球が好ましいが、粘着性の微小球も使用可能である。特に有用な懸濁重合の方法は米国特許第4,786,696号に記載されている。その内容は、アルキル(メト)アクリレート単量体と、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸イソオクチルとアクリル酸およびメタクリル酸をそれぞれ含むビニルカルボン酸約10～50重量%について言及することにより本明細書に組み込まれる。

ビニルカルボン酸のレベルが低いと許容できない再バルブ化性を有する感圧接着剤配合物が生成する傾向があり、ビニルカルボン酸のレベルが高いと過度の粘着性を有する感圧接着剤配合物が生成する傾向があるが、最終的な成分構成に応じて、その構成が必要とする再バルブ化可能性を提供し、且つ適当な(つまり、塗布可能な)粘度を維持するように低レベルと高レベルの両者を用いることが可能である。特定の成果を達成するために、少量の単量体改質剤を高分子微小球に混和してもよい。例えば、メチルメタクリレートは強度を増し、1,6-ヘキサンジオールジアクリレートは架橋度を増す。

重合過程では、少なくとも一種類の実質上水不溶性の重合開始剤と、臨界ミセル濃度を超える濃度の少なくとも一種類の乳化剤と、任意に、連鎖移動剤とを使用する。これらの成分の具体例には、過酸化ベンゾイル、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、および四臭化炭素が含まれる。さらに、固体分が15～60%の範囲の高分子懸濁液を提供するのに十分な量の脱イオン水が使用される。

重合に先立ち、形成される高分子微小球の直径を調整するため、反応混合物を乳化するが、その直径は乳化の度合に反比例する。高分子微小球の好ましい直径

は50μm未満である。さらに大きな粒子を接着剤組成物に用いることもできるが、粒子が極端に大きいと粘着力が低下する。好ましい高分子生成物は再パルプ化性を示し、感圧接着剤の目立った粘着性は認められない。

一般的に、有用な可塑剤は、数平均分子量が624のオクチルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、数平均分子量が880および1100のノニルフェノキシポリ(エチレンオキシ)エタノール、および数平均分子量が1000のポリ(エチレングリコール)などのポリアルキレンオキシ化合物を含むが、その限りではない。可塑剤はRohm & Haas (Triton X-100の商品名で)、Rhone-Poulenc (Igepal

CO-730とIgepal CO-850の商品名で)、およびAldrich Chemical Companyから、それぞれ市販されている。個々の感圧接着剤配合物に用いられる可塑剤の量は概して高分子微小球の化学組成に左右され、再パルプ化可能性と調和のとれた剥離接着力／保持力を付与するのに十分な量で存在する。

任意に、粘着性を変化させるために感圧接着剤組成物に少量の鉛酸を添加してもよい。例としてはリン酸とポリリン酸などがあるが、その限りではない。通常、鉛酸は、使用するのであれば、微小球100部あたり0.2～2.0重量部の範囲の量で加えられる。同様に、染料、顔料、フィラーなどを、必要あるいは要望に応じて添加してもよい。一般的に、これらの添加物は、添加物の性質によって0.01～20.0重量部の範囲の量で加えられる。添加物を使用する場合には、それらの量は当該技術で周知のものと矛盾せず、再パルプ化性および接着強さを損なう量ではない。結果として得られる感圧接着剤組成物のガラス転移温度は通常約-20℃未満である。

本発明のテープ構造物は、裏材支持体、裏材支持体上の少なくとも1層の接着剤層、および任意に、裏材支持体のもう一面の少なくとも1層の剥離塗料層を含むあらゆる構造物を意味し、この表面は低エネルギー表面を作製するように加工されていてもよく、加工されていなくてもよい。一般的に上記構造のものにはScotch<sup>TM</sup> ブラ

ンドのテープ、Post-it<sup>®</sup>の付箋、ラベル、Z折テープパッド、耳

つきタブパッド、Pop-up<sup>TM</sup>テープ、Post-it<sup>®</sup>メモ用紙、接着用テ

ープ、あるいはZ折パッドが含まれるが、それらに限定されるものではない。

上述の使用例に加えて、本発明の再パルプ化可能接着剤はテープとして用いられ、殺菌インジケーターテープおよびラベル、封筒用クロージャーシステム、外科用包装材料および哺乳動物胴体カバー

として使用される。

本発明のテープ裏材は好ましくは改良型カルク紙である。「カルク」は自然な半透明を意味するフランス語であり、一般にアルカリ性化学熱処理パルプ製造法により製造される紙のことを行う。

好ましいカルク紙裏材支持体には、つり合った巻き戻し剥離を背面に形成することが可能であり、剥離サイジングの追加を必要としないが、前面に対して下塗りなしの良好な接着固定が可能な剥離サイジング組成物が組み込まれている。この好ましい実施態様は、別個の低接着性背面および定着剤塗布工程が不要であり、その結果これらの付加的な工程での溶剤およびエネルギーを浪費しない。

一般的に、カルク紙の基準厚は0.41～0.76mm、好ましくは0.46～0.61mm、より好ましくは0.46mmであり、また湿分は6～7.5重量%である。最終的に得られる紙の半透明度は通常70%を超える、小斑点のない均質な外観を有する。TAPPI T488 0-0M92で測定したとき、この好ましい紙の反射率（光沢）は6～12（無次元）である。TAPPIT254を用いた計測によれば、この好ましい紙はL>8.5、a=-2～-0.6、b=2～5の色を有し、TAPPI UM518を用いた計測によれば表面の平滑性は30～60（無次元）である。通常このような紙基材は半透明の「カルク」紙と呼ばれる。

本発明の接着剤組成物と組み合わせて再パルプ化可能あるいは分離可能である限りは、他の裏材料も本発明に有用である。裏材の種類および厚さは一般的に当業者に周知のものであり、それらには例えばボンド紙、不織布、織布、高分子フィルム、金属ホイル、セラミックシート、酢酸セルロース、エチルセルロースフィルム、ポリエステルおよびポリプロピレンなどが含まれる。

有用な剥離サイジング組成物の例には、基材の表面に塗布するとき、そこから

接着剤塗膜をきれいに取り除くことのできる剥離層を

提供する組成物が含まれるが、それらに限定されるものではない。一般に、このような組成物は使用される個々の再バルブ化可能接着剤に152~762g/cmの表面剥離性を提供し、剥離の際に接着面を不当に汚染せず、紙の再バルブ化性を損なうことなくセルロース系繊維の表面に対して高い親和性を有する。概して、剥離サイジング組成物は個々の接着剤組成物の接着特性に適合している。好ましい実施態様に特に有用な剥離サイジング組成物は(Dow Corning社の販売する)ポリシリコサン剥離剤を用いて作られる。この剥離サイジング剤は、水64~98.5重量部中でズズ触媒(Syl-Off 1171A、50%固体分の水性エマルジョン)0.01~6.0重量部と混合されたポリシリコサン剥離剤(Syl-Off 1171、50%固体分の水性エマルジョン)(両者ともにDow Corning社から市販されている)0.5~30重量部の溶液から成る。この溶液を、エアナイフ・サイズプレスで「改良型」カルク紙に塗布し、インライン硬化させる。その後、サイジング剤を施した紙を加温し、サイズプレス機の上で通常の方法で乾燥させると、平坦で安定した紙裏材となる。

このように剥離サイジング剤を片面に塗布した「カルク」紙の裏材の他面に、本発明の接着剤組成物を0.05~0.64mm、好ましくは0.08~0.38mmの範囲の厚さで塗布する。塗布されたウェブを約110°Cで約15秒、あるいは被膜を乾燥させるのに必要な時間だけオーブンを通して乾燥させた。接着剤が塗布された基材を巻いて内側に感圧接着剤の被膜を有する大きなロールを形成した。この大きなロールから、現在利用可能な様々な方法を用いて、定型の小さなロールとテープパッドを作製した。

接着剤層、剥離層被膜および剥離サイジング組成物層などの種々の成分の被膜の厚さおよび/または塗布重量は、テープ構造物の最終用途や使用法によって変えることができる。このような塗布重量

は当業者間で周知であり、利用可能である。特に有用な構造物の例には次のようなものが含まれるが、それらに限定されるものではない。

(a) (1)紙裏材支持体と(2)裏材支持体の片面に塗布された感圧接着剤層と(3)裏

材支持体の他面に塗布された剥離層組成物と、を含むテープ構造物。

(b)再パルプ化可能(再分散可能)な感圧接着剤の被膜を第2端部に有するが、第1の端部に沿っては接着剤が塗布されないラベル素材などのような紙裏材支持体の層を含むシート。

(c)束状のシートのつづりであって、各シートが紙裏材支持体の層を含み、向い合った主要面並びに第1末端および第2末端を有し、第2末端に隣接する主面の一方の第2末端部上に再分散可能な感圧接着剤の被膜を有するが、第1の主面に隣接する第1末端部に沿った両主面には接着剤が塗布されておらず、隣接するシートの端が位置合わせされており且つ束状の相次ぐシートの第1末端と第2末端が隣接している束を形成するように、シートは感圧接着剤の塗膜によって互いに剥離できるように接着されている束状のシートのつづり。

(d)(1)紙裏材支持体と、(2)離材支持体の片面に塗布された再分散化可能な感圧接着剤層と、(3)離材支持体の他面に塗布された剥離層組成物とを含む接着剤塗布ラベルシート。

(e)裏材支持体の第1面の少なくとも一部分の上の再パルプ化可能接着剤の層と、裏材支持体の第2面の少なくとも一部分の上の剥離剤の層を含み、裏材支持体の第2面は裏材支持体の第一面と向い合っている接着テープ。

(f)裏材支持体の第1面の少なくとも一部分の上の再パルプ化可能接着剤の層と、裏材支持体の第2面の少なくとも一部分の上の再

パルプ化可能接着剤の第2の層を含み、裏材支持体の第2面は裏材支持体の第1面と向い合っている接着テープ。

(g)剥離ライナーの第1面の少なくとも一部分の上の再パルプ化可能な接着剤の層を含むトランスファーーテープ。

(h)(1)任意に、裏材支持体と、(2)裏材支持体の少なくとも1つの主要面に塗布された再分散化可能な感圧接着剤層と、(3)裏材支持体の片面のみに接着剤が塗布されるときに、裏材支持体の他面に塗布された剥離層組成物とを使用して構成することができる他の組合せ品およびその変形物。

本発明の目的、特徴および利点は次の実施例によりさらに詳述されるが、これ

らの実施例の中で示される特定の材料や使用量および他の条件や詳細は、本発明の範囲を不当に限定するものではない。

#### 実施例

実施例中では、すべての部、比率および割合は特に記載の無いかぎり重量を基準とする。すべての材料は、特に説明が加えられているか自明である場合を除き、市販されているか、当該技術上周知である。特に、アクリル単量体はScientific Polymer Products, Inc.社から発売されている。すべての実施例は、特に指定がない限り環境大気中（通常の量の酸素と水蒸気の存在下）で行われたものである。

#### 試験方法

以下の手順を使用して、本発明の再パルプ化可能感圧接着剤配合物の特徴を評価した。

#### 再パルプ化性

以下の修正を加えたTAPPI Test UM-213（「TAPPI Useful Methods, 1991」TAPPI Press, 1990に記載）に従って再パルプ化性を試験した。本発明の再パルプ化可能感圧接着剤をカルク紙に塗布することにより作製した1インチ×4インチのテープ2片を、1インチ×4インチの吸い取り紙の向かい合った面に接着した。この積層試料を0.5インチ四方に切断した。吸い取り紙も0.5インチ四方に切断し、上述の切断された積層試料に加えると、テープと紙の総重量は15gとなった。これらの正方形の紙片を32°Cの水500gと共にウェアリング(Waring)攪拌機の中に入れた。内容物を毎分約15,000回転(rpm)で20秒ずつ三度攪拌するとパルプが生じた。パルプからハンドシートを作製し、乾燥させた。乾燥後、パルプ化されていないテープの粒子についてハンドシートを目視で検査した。次に、ハンドシートを、Solvent Blue #36色素(Morton International社が販売)としても知られるMorplas Blue 1003で染色し、パルプ化されていないテープの粒子を目視で再検査した。

#### 剥離接着力

剥離接着力は、Test No. PSTC-1に修正を加え、指定された180°のかわりに

90° の剥離角度を用いた試験方法により評価した。Test No. PSTC-1 は、感圧接着テープ審議会(Pressure Sensitive Adhesive Tape Council)の「感圧接着テープの試験方法(Test Methods for Pressure Sensitive Adhesive Tapes)」、第七版の中に記載されている。本発明の再パルプ化可能感圧接着剤を塗布した試料片をスチール板に接着した。角度90°、速度12インチ／分でこの試料片を剥離するのに要する力をニュートン／デシメートルで記録した。

#### 保持力

保持力は、適用温度を指定の49°Cのかわりに23°Cに修正したTest No. PSTC-7の試験方法により評価した。Test No. PSTC-7は、感圧接着テープ審議会(Pressure Sensitive Tape Council)発行の「感圧接着テープ試験方法(Test Methods for Pressure Sensitive Tapes)」第七版の中に記載されている。再パルプ化可能感圧接着剤を塗布した試料片をスチール板上の0.50インチ×0.50インチの部分を覆うように接着した。温度23°C、負荷1000gで被覆試料が離れるのに要する時間を記録した。

#### 水を用いる場合の接着剤剥離の容易性

接着剤剥離の難易度は、様々な表面に塗布して、24時間エージングした155 cm<sup>2</sup>(1/2")平方のテープを(23°C、pH8.5、硬度5グレインの)淡水で洗浄することにより評価した。様々な表面には以下のものが含まれる。

ガラス(Essential Supply Stock Catalog)

プラスチック(ABSアクリロニトリルブタジエン-ステレン、Sterling Plastic Inc.)

ラッカー仕上げの木材(#777試験用オーク材パネル、Pikus Enterprises, Coon Rapids, MN)、

塗装スチール(Steelcase Paint Samples Tan Value 1, General Office Products, Minneapolis, MN)、

塗装壁板(EZ-1 White Latex Flat Enamel General Paint & Chemical Co., Chicago, IL)。

剥離の難易度は、テープ試料を一分間水に浸した後、テープ試料

を濡れた布で表面から完全に剥がすのに要する拭き取り回数で判定した。

5回未満で剥がれた場合、非常に容易であると判定し、10回未満であれば容易、15回未満では良好、20回未満ではほぼ良好、30回未満では困難、40回数を超える回数では非常に困難であると判定した。淡水での除去レベルが容易の判定より下であった場合は、石鹼水（1グラム/リットルのDreft<sup>TM</sup>洗剤）を用いて試験を繰り返す。

#### 布地からの剥離難易度

テープの剥離難易度は、5cm x 10cm (2" x 4") のテープ片を接着して24時間エージングした様々な衣類を洗濯機で（32°C、pH8.5、硬度5グレイン）洗うことにより評価した。使用した衣類は、綿シーツ、黒い作業着（ポリエステル65%、綿35%）および白いTシャツ（ポリエステル50%、混合綿50%）などである。衣類は、キャップ一杯のTide<sup>TM</sup>液体洗濯洗剤で洗った。

#### 食器からの剥離難易度

テープ剥離の難易度は、（32°C、pH8.5、硬度5グレインで）5cmx10cm (2" x 4") のテープ片を接着して24時間エージングした様々な食器を洗浄することにより測定した。使用した食器は、セラミック皿、陶器のカップ、プラスチック皿、Tupperware<sup>TM</sup>容器、Silverstone<sup>TM</sup>の鍋などである。食器類は（温水10ガロンに10ミリリットルの石鹼を入れた）Dial<sup>TM</sup>皿洗い洗剤液により洗浄した。

#### 実施例1-33

##### 実施例1

本実施例は、イソオクチルアクリルとアクリル酸からのカルボキシル化高分子微小球の合成を示す。

5リットル用の樹脂反応器を用意し、イソオクチルアクリル1,275g中に、四臭化炭素0.50g、固体分70%の過酸化ベンゾイル4.5g（いずれもAldrich Chemical Companyから入手可能）の溶液、アクリル酸225g脱イオン水1,550g中にドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム14.0g(Alcolac, Inc.からSiponate DS-10の商品名で市販)の溶液を入れた。この内容物を、4,000rpmで回転する高剪断3枚羽攪拌器を使用してこの内容物を乳化させた。その後、反応器に温度計、還流凝縮器、

3 プロング付き攪拌器およびガス送込管を取り付けた。攪拌を400rpmに設定し、反応混合物を窒素でバージした。反応期間を通じて攪拌および窒素バージを維持した。

内容物を67℃まで加熱すると発熱反応が起こり、これを水浴で冷却した。反応の鎮静後、内容物を80℃まで30℃分間加熱し、室温まで冷却させた。得られた生成物は高分子微小球の懸濁液で、固体分含有率49.5%、ブルックフィールド(Brookfield)粘度10,800cps、微小球の平均直径6 μmであった。この高分子化合物のガラス転移温度は-44℃であった。

#### 実施例 2 ~ 6

以下の例は、様々な単量体または様々な比率の諸単量体からのカルボキシル化高分子微小球の合成例である。

合成は以下の一般的手順に従って行い、使用した各成分は表1の通りである。

表 1

実施例	アルキル アルキレート (g)	ビニル カルボン酸 (g)	脱イオン水 (g)
2	ブチル アクリレート(240)	アクリル酸 (60)	557
3	イソオクチル アクリレート(240)	メタクリル酸 (60)	709
4	イソオクチル アクリレート(262.5)	アクリル酸 (37.5)	557
5	イソオクチル アクリレート(180)	アクリル酸 (120)	1211
6	メチル アクリレート(240)	アクリル酸 (60)	911

2リットル用の樹脂反応器に、単量体300gの中に固体分70%の過酸化ベンゾイル0.9gの溶液と、脱イオン水中にSiponate DS-102.8gの溶液を入れた。この内容物を、Ansoldoホモジナイザーで2分間乳化させた。その後、反応器に温度計、還流凝縮器、3プロング付き攪拌器およびガス送込管を取り付けた。攪拌は毎分500rpmに設定し、反応混合物を窒素でバージした。反応期間を通じて攪拌および窒素バージを維持した。内容物を67℃まで加熱すると発熱反応が起こった。反応

の鎮静後、内容物を80℃まで30分間加熱し、最終的に室温まで冷却させた。

このようにして得られた生成物、すなわち高分子微小球の懸濁液について、固体分含有率、ブルックフィールド粘度および微小球の平均直径を計測した。計測結果は表2の通りである。

表 2

実施例	固体分含有率 (%)	粘度 (cps)	粒径 (μm)
2	32.2	35	5
3	29.9	300	3
4	34.1	55	4
5	19.4	3000	5
6	24.2	30	5

## 実施例 7

本実施例は、平均直径約30μmのカルボキシル化高分子微小球の合成例である。

2リットル用の樹脂反応器に、アクリル酸イソオクチル240g中に四臭化炭素0.10gと固体分含有率70%の過酸化ベンゾイル0.90gの溶液、アクリル酸60g、脱イオン水557g中にSiponate DS-102.8gの溶液を入れた。その後、反応器に温度計、還流凝縮器、3プロング付き攪拌器およびガス送込管を取り付けた。攪拌は500rpmに設定し、反応混合物を窒素でバージした。反応期間を通じて攪拌および窒素バージを維持した。内容物を室温で30分間攪拌した後、67℃まで加熱すると発熱反応が起こった。反応の鎮静後、内容物を80℃まで30分間加熱し、最終的に室温まで冷却させた。得られた生成物は高分子微小球の懸濁液で、固体含有率34.9%、ブルックフィールド粘度300cps、微小球の平均直径31μmであった。

## 実施例 8

本実施例は、高分子微小球の剥離接着力と再パルプ化性を示す。

実施例1～7の高分子微小球をナイフコーティングでカルク紙に

塗布し、155cm<sup>2</sup>あたりの乾燥塗膜重量0.34～0.54gで塗布した。これらの塗布試料について、修正TAPPI Test UM-213による剥離接着力と再パルプ化性の試験

を行った。試験結果および各塗布量は、表 3 の通りである。

表 3

実施例	塗布量 (g/155 cm <sup>2</sup> )	剥離接着力 (N/dm)	再パルプ化性 TAPPI Test UM-213
1	0.54	0	あり
2	0.50	0	限界
3	0.41	0	なし
4	0.49	1.8	限界
5	0.34	0	あり
6	0.43	0	あり
7	0.44	0.1	あり

## 実施例 9

本実施例は、実施例 1 の高分子微小球懸濁液およびIgepal CO-730からの感圧接着剤組成物の作製例である。

1リットル用容器に、実施例 1 の高分子微小球の懸濁液500g、Igepal CO-730 70.0gおよびポリリン酸1.5gを入れた。内容物の均質性が得られるまで、約1時間、攪拌器で攪拌した。得られた感圧接着剤組成物の固形分含有量は55.5%、ブルックフィールド粘度は64,000cpsであった。固形分含有率40.8%に希釈した組成物試料のブルックフィールド粘度は750cpsを示した。高分子混合物のガラス転移温度は-37°Cであった。

この接着剤について、様々な表面からの洗浄試験を行った。結果は表 8 の通りである。

## 実施例 10~19

以下の実施例は、実施例 1~7 の高分子微小球懸濁液および各種可塑剤からの感圧接着剤組成物の作製例である。

感圧接着剤組成物の作製方法は、実施例 9 に略述した方法に類似していた。懸濁液の成分、高分子微小球乾燥重量部100あたりの可塑剤の相対量、固形分含有率およびブルックフィールド粘度は表 4 の通りである。

表 4

実施例	高分子微小球 (実施例 No.)	可塑剤	可塑剤 (重量部)	固形分含有率 (%)	粘度 (cps)
10	2	Igepal CO-730	36	38.9	200
11	3	Igepal CO-730	60	39.6	83,000
12	4	Igepal CO-730	21	38.5	190
13	5	Igepal CO-730	74	28.9	17,000
14	6	Igepal CO-730	29	29.1	50
15 <sup>(1)</sup>	7	Igepal CO-730	36	41.9	27,000
16	1	Igepal CO-850	20	39.4	875
17	1	ポリエチレングリコール	12	37.7	250
18 <sup>(1)</sup>	1	Triton X-100	24	39.9	810
19	1	Triton X-100	24	39.9	1025

(1) 0.6重量部のリン酸添加剤を含む

実施例10および18については様々な表面における洗浄試験を行った。結果は、次の通りである。

表面	洗浄性
<u>実施例10</u>	
塗装板	水では難、石鹼水では良好
ニス塗り木材	水では難、石鹼水では可
滑面プラスチック	水では難、石鹼水では容易に洗浄
塗装スチール	水では難、石鹼水でやや難
ガラス	水で容易に洗浄
<u>スチール</u>	
<u>実施例18</u>	
塗装板	水では難、石鹼水では良好

ニス塗り木材	水では難、石鹼水では可
滑面プラスチック	水では難、石鹼水では良好
塗装スチール	水では難、石鹼水でもやや難
ガラス	水で容易に洗浄

## 実施例20

本実施例は、様々な湿度条件およびエージング後の、実施例9～19の感圧接着剤組成物の塗膜感圧接着剤性能を示す。

実施例9～19の感圧接着剤組成物を、下塗りされた酢酸セルロースに155cm<sup>2</sup>あたりの乾燥重量約0.50gでナイフコーティングで塗布し、これらの被膜試料について、それぞれ相対湿度20%、50%および80%のときの剥離接着力と保持力を試験した。結果および各塗布量は表5の通りである。

表 5

実施例	塗布量 (g/155C m <sup>2</sup> )	剥離接着力 (N/dm)			保持力 (分)		
		20% RH	50% RH	80% RH	20% RH	50% RH	80% RH
9	0.50	26	22	19	225	17	1.0
10	0.52	15	12	10	110	17	2.6
11	0.49	9.6	9.7	5.6	375	79	6.7
12	0.49	11	14	13	127	9	0.6
13	0.38	18	14	8.9	128	20	1.3
14	0.36	9.1	11	9.2	188	29	1.7
15	0.37	3.2	8.7	4.9	25	8	0.3
16	0.53	8.5	20	18	309	130	3.7
17	0.48	15	18	12	1303	>2000	21
18	0.53	22	21	12	>2000	296	4.7
19	0.51	11	19	17	184	609	16

塗布した実施例9の感圧接着剤組成物を、49℃で一週間エージングを促進した後、相対湿度50%で剥離接着力と保持力を再度試験すると、それぞれ22N/dm、88分であった。

## 実施例21

本実施例は、実施例9～19の感圧接着剤組成物の被膜の再パルプ化性を示す。

実施例9～19の感圧接着剤組成物を実施例20に記載の方法でカルク紙に塗布し

た。塗布試料はすべて、ハンドシートに再パルプ化されていない物質が存在しなかつたことからわかるように、修正TAPPI Test UM213で十分な再パルプ化性を持つことが判明した。

### 実施例22

本実施例は、実施例20で使用されたスチール板以外の様々な基材に対する本発明の感圧接着剤組成物の剥離接着力を810 Magic<sup>TM</sup>テープ（3M社より発売）との比較で示している。

実施例20で作製された実施例9、10、18の感圧接着剤組成物の被膜と810 Magic<sup>TM</sup>テープ片について、ガラス板、ポリエステルOR-16フィルム（3M社より発売）およびアクリロニトリル-ブタジエン-ステレンのプラスチック板（Sterling Plastic, Inc.社より発売）に対する剥離接着力の試験を行った。前述と同様の方法で試験を実施し、結果は表6の通りであった。

表 6

実施例	剥離接着力 (N/dm)		
	ガラス	ポリエステル OR-16	プラスチック板
9	12	12	22
10	13	8.6	17
18	17	14	25
810 Magic <sup>TM</sup> テープ	6.0	9.3	16

### 実施例23

本実施例は、感圧接着剤の被膜を紙に塗布する際の望ましくない高分子移行の発生について調査したものである。

### 実施例24～28

これらの実施例は、高分子微小球の懸濁液と様々な量の可塑剤からの感圧接着剤組成物の作製、および同成分の相対量が感圧接着剤

の性能に及ぼす影響について示すものである。

感圧接着剤組成物の作製方法は、実施例9に略述した方法に類似しており、各

々に使用した成分は、実施例2の高分子微小球100乾燥重量部および様々な重量部のIgepal CO-730であった。感圧接着剤組成物を実施例20に記載の方法で塗布し、剥離接着力、保持力および再パルプ化性について試験を行った。使用したIgepal CO-730の相対量および試験結果は、表7の通りである。

表 7

実施例	Igepal CO-730 (重量部)	剥離 接着力 (N/dm)	保持力 (分)	再パルプ化性 TAPPI Test UM-213
24	12	18	>2000	限界
25	20	20	265	あり
26	28	12	76	あり
27	36	12	17	あり
28	44	9.8	9	あり

## 実施例29

本実施例は、アルカリ・クラフト方式を使って唐桧をパルプ化することから始めるPapeteries Canson & Montgolfier (Annonay, France) の好ましい加工品に対する改良型カルク紙裏材の製造を示す。バルクパルプを71℃、pH>10で約8時間強く攪拌した。その後、パルプを5重量%まで希釈し、これを抄紙機ワイヤに加えた。

ワイヤウェブがゆっくりと水分を排出し、纖維整列が行われるにしたがい、紙のシートが形成された。紙で覆われたワイヤウェブをさらに、押込空気式の赤外線加熱炉で、紙で覆われたウェブがワイヤウェブの助けを借りずに自らを支持できるようになるまで十分乾燥させた。次にペーパーウェブをワイヤウェブから取り外し、さら

に乾燥させるためにフェルトウェブに取り付けた。ペーパーウェブを圧延した。

この際、剥離サイズコーティングを紙に施した。剥離サイズコーティング組成物はポリシロキサン剥離剤であり、Dow Corningより販売されている。剥離サイズコーティング組成物は、水95.87部中でスズ触媒（商品名Syl-off 1711A、50% 固形分水性エマルジョン）0.13重量部と混合されたポリシロキサン（商品名Syl-off 1711、50% 固形分水性エマルジョン）4重量部（両者ともDow Corningから市

販されている)の溶液から成る。この溶液を、カルク紙にエアナイフ・サイズプレスコーテーで塗布し、硬化する。サイジング剤を施した紙を、次にサイズプレス上で通常の方法により再加湿および乾燥すると、平滑で安定した裏材が得られる。この紙を再び乾燥させ、湿分6~7.5重量%、所望の秤、表示厚さ0.46mmまで圧延する。完成された紙の半透明度は一般的に70%を超える、小斑点のない均質の外観を有する。好ましい紙の反射率(光沢)はTAPPI T4880-0M92による計測では6~12(無次元)である。好ましい紙はTAPPI T254による計測ではL>8.5、a=-2~-0.6、b=2~5の色を有し、TAPPI UM518による計測では30~60(無次元)の表面平滑性を有する。

#### 実施例30

この実施例は、本発明による一つの特に有用な構造を示す再バルブ化可能なテープロールの組成物を例示する。実施例29に記載の方法に従って作製したカルク紙裏材の剥離材未塗布面側に実施例9に記載の方法に従って作製した感圧接着剤被膜を約0.50g/155cm<sup>2</sup>の乾燥塗布重量で塗布する。接着剤塗布ウェブを約110°Cで15秒間オーブンに通すことにより乾燥させた。接着剤塗布ウェブを感圧接着剤被膜がロールの内側になるように巻いて、大きなロールにする。

続いて大きなロールを表示幅が1.9cmのさらに小さな多数のロールに切断する。

#### 実施例31

この実施例は、本発明のテープを水および/または石鹼水を用いて様々な表面材から剥がす際の難易度を示す。実施例30の説明に従って再バルブ化可能なテープを調製した。テープロールから分取したテープ材料は、表8に示される剥離容易性を有することが判明した。

表 8

表面材	洗浄性
塗装板	水ではやや難、石鹼水では良好
ニス塗り木材	水では難、石鹼水では可
滑面プラスチック	水では難、石鹼水では容易
塗装スチール	水ではやや難、石鹼水では良好
ガラス	水で容易

## 実施例32

この実施例は、本発明の有用な構成物の1つを含む布地用ラベル素材から洗い落とすことが容易な構成物を示す。このラベル素材(1)再パルプ化可能な紙裏材支持体から成り、(2)実施例9に記載の再パルプ化可能感圧接着剤が裏材支持体の片面に塗布され、(3)同じ側にある、実施例29に記載の剥離裏材支持体に貼り合わされる。通常、ラベル素材は、図や文字を印刷された後に、「布地からの剥離容易性」試験方法に説明されているような様々な皿状基材に貼付される。結果を表9に示す。

表 9

表面材	洗浄性	汚れ
綿シーツ	清浄	なし
65/35 の黒い仕事着	清浄	なし
50/50 のTシャツ	清浄	なし

## 実施例33

この実施例は、本発明の有用な構成物の1つを含む洗い落としの容易な食器用ラベル素材の構成物を示す。このラベルシートは(1)再パルプ化可能な紙裏材支持体から成り、(2)実施例9に記載の再パルプ化可能感圧接着剤が裏材支持体の片面に塗布され、(3)同じ側にある、実施例29に記載の剥離裏材支持体に貼り合わされる。ラベルシートは一般に、図や文字が印刷された後に、「食器からの剥離容易性」試験方法に記されている種々の皿状基材に貼付される。結果を表10に

示す。

表 10

表面材	洗浄性	汚れ
セラミック皿	清浄	なし
陶器のコップ	清浄	なし
プラスチック皿	清浄	なし
TupperWare™ 容器	清浄	なし

本発明の精神と範囲に反することなく本発明の種々の修正および変更は当業者に明らかであつて、本発明は説明のためだけに示した上述の例のみに限定されるべきではない。

## [ 国際調査報告 ]

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l and Application No  
PCT/US 96/16163

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <b>IPC 6 C09J133/06 C09J7/02</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <b>IPC 6 C09J</b>		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	WO,A,95 27816 (MINNESOTA MINING & MFG) 12 October 1995 see page 2, line 8 - page 3, line 14 ---	1
Y	US,A,4 645 783 (KINOSHITA TORU) 24 February 1987 see column 1, line 46 - column 2, line 11 ---	1-11
Y	FR,A,2 158 266 (NORTON CO) 15 June 1973 see page 1, line 1 - line 9 see page 7, line 7 - page 8, line 25 see page 9, line 18 - page 10, line 24 ---	1-11
A	US,A,5 196 504 (SCHOLZ WILLIAM F ET AL) 23 March 1993 see column 1, line 12 - line 35 ---	1-11
	-/-	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents :		
'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
'E' earlier document not published on or after the international filing date		
'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention		
'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone		
'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art		
'Z' document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>7 January 1997</b>		Date of mailing of the international search report <b>21.02.97</b>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2230 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer <b>Schmidt, H</b>

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 96/16163

C(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,3 441 430 (PETERSON RICHARD L) 29 April 1969 see column 1, line 62 - column 2, line 11 -----	1-11
A	GB,A,2 280 659 (JOHN W HANNAY & CO LIMITED) 8 February 1995 see page 1, paragraph 2 see page 1, paragraph 5 -----	1-11

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 96/16163

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9527016	12-10-95	US-A-	5512612	30-04-96
		AU-A-	1930195	23-10-95
		CA-A-	2185226	12-10-95
		FI-A-	963968	03-10-96
US-A-4645783	24-02-87	US-A-	4656218	07-04-87
FR-A-2158266	15-06-73	AU-A-	4761372	26-04-74
US-A-5196504	23-03-93	AU-B-	671087	15-08-96
		AU-A-	2895692	21-05-93
		CA-A-	2121355	29-04-93
		EP-A-	0688371	03-08-94
		JP-T-	7502548	16-03-95
		WO-A-	9308239	29-04-93
		US-A-	5536800	16-07-96
		US-A-	5536787	16-07-96
US-A-3441430	29-04-69	US-A-	3575911	20-04-71
GB-A-2280659	08-02-95	NONE		